

PAT-NO: JP406325764A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06325764 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: November 25, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ITO, SHUJI

HASEGAWA, MASAKI

MURAI, SUKEYUKI

MIFUJI, YASUHIKO

TOYOGUCHI, YOSHINORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP05136496

APPL-DATE: May 13, 1993

INT-CL (IPC): H01M004/38, H01M004/02, H01M010/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a non-aqueous electrolytic secondary battery excellent in charge/discharge cycle characteristics by letting a negative electrode be made of an Al-Si-Fe alloy which can store/emit lithium reversely.

CONSTITUTION: The battery is equipped with a negative electrode composed of an Al-Si-Fe alloy capable of storing/emitting lithium reversely. The aforesaid negative electrode is preferably composed of Al-Si-Fe alloy powder, and of a mixture including carbonaceous material and binding agent. And moreover, it is preferable that the amount of Si shall be 1 to 50% the Al-Si-Fe alloy by weight, and the amount of Fe shall be 0.1 to 8% the aforesaid alloy by weight.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1995-046510

DERWENT-WEEK: 200330

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-aqueous lithium secondary cell - employs
aluminium-silicon-iron alloy that serves as negative
electrode capable of occluding/discharging lithium
reversibly

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA DENKI SANGYO KK[MATU]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0136496 (May 13, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3403449 B2	May 6, 2003	N/A	004	H01M 004/38
JP 06325764 A	November 25, 1994	N/A	004	H01M 004/38

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 3403449B2	N/A	1993JP-0136496	May 13, 1993
JP 3403449B2	Previous Publ.	JP 6325764	N/A
JP 06325764A	N/A	1993JP-0136496	May 13, 1993

INT-CL (IPC): H01M004/02, H01M004/38 , H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06325764A

BASIC-ABSTRACT:

The non-aqueous electrolyte lithium secondary cell comprises positive and negative electrodes (1,4) separated by electrolyte serving as separator (3). A case (2) and a sealing board (6) act as electrode terminals while gasket (5) serves as a seal. The negative electrode is constituted as a metallic alloy of Al, Si and Fe that makes available lithium for participating in the reaction through occlusion/discharge process.

ADVANTAGE - Offers superior charge/discharge cycle characteristics.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: NON AQUEOUS LITHIUM SECONDARY CELL EMPLOY ALUMINIUM
SILICON IRON
ALLOY SERVE NEGATIVE ELECTRODE CAPABLE OCCLUDE DISCHARGE LITHIUM
REVERSE

DERWENT-CLASS: L03 X16

EPI-CODES: X16-B01F1; X16-E01C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-037062

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1995-065400

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-325764

(43) 公開日 平成6年(1994)11月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/38		Z		
4/02		D		
10/40		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-136496

(22) 出願日 平成5年(1993)5月13日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 伊藤 修二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 長谷川 正樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 村井 祐之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【目的】 充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【構成】 負極にリチウムを可逆的に吸蔵・放出できる Al-Si-Fe 合金を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電可能な正極、非水電解質、およびリチウムを可逆的に吸蔵・放出できるAl-Si-Fe合金を含む負極を具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記負極が、Al-Si-Fe合金の粉末と炭素材および結着剤を含む混合物から構成された請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記Al-Si-Fe合金のSi含量が1~50wt%、Fe含量が0.1~8wt%である請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解質二次電池、特にその負極の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が期待され、多くの研究が行われている。これまで非水電解質二次電池の正極活物質には、 LiCoO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物やカルコゲン化合物が知られている。これらは層状もしくはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。一方、負極活物質としては金属リチウムが多く検討されてきた。しかしながら、充電時にリチウム表面に樹枝状にリチウムが析出することから、充放電効率が低下したり、正極と接して内部短絡を生じたりするという問題点を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような問題を解決する手段として、リチウムの樹枝状成長を抑制し、リチウムを吸蔵・放出することのできるリチウム-アルミニウムなどのリチウム合金板を負極を用いる検討がなされている。しかしながら、リチウム合金板を用いた場合、深い充放電を繰り返すと、電極の微細化が生じるので、サイクル特性に問題があった。そこで、アルミニウムにさらに他の元素を添加した合金を電極とすることで、電極の微細化を抑制する提案がなされている（特開昭62-119856号、特開平4-109562号公報など）。しかし、十分な特性改善がなされていないのが現状である。本発明は、このような問題を解決し、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、充放電可能な正極と、非水電解質と、充放電可能な負極を具備する非水電解質二次電池において、前記負極にリチウムを可逆的に吸蔵・放出できるAl-Si-Fe合金を用いることを特徴とするものである。

【0005】

【作用】AlにSiとFeを添加した合金を用いることにより、まずAlの硬度が増加し、機械的強度が向上する。従って、充放電の繰り返しによる微細化を抑制できる。ただし、Al-SiあるいはAl-Fe合金では、十分な効果は得られず、両者を同時に添加する必要がある。SiはFeと異なりAl同様リチウムを吸蔵する能力があり、硬度を高めるとともに、添加による合金重量当りのリチウム収容能力の低下を抑えることができる。添加量としては、Al-Si-Fe合金総重量に対して、Siが1~50%、Feが0.1~8%が好ましい。Si、Feの量がそれぞれ1%、0.1%未満では機械的強度が不十分で十分なサイクル寿命が得られない。逆に添加量を多くすると、Siに関しては50%を超えてもサイクル性の向上は認めれない。またFeに関しては8%を超えると合金重量当りのリチウム吸蔵能力が低下するためか、逆にサイクル寿命は低下する。

【0006】一方、このAl-Si-Fe合金は硬いため、従来の圧延により厚さ数100 μm 程度のシートとするのは困難になる場合がある。しかし、上記合金を粉末にし、さらに炭素材粉末と結着剤を混合して電極を構成することにより、数100 μm 程度までの厚みの電極は作製可能となり、工程上の問題は解決できる。

【0007】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。Al-Si-Fe合金の特性を評価するため、図1に示したコイン形電池を作製して特性を調べた。充電・放電に対して可逆性を有する正極活物質として、 LiMn_2O_4 を用いた。正極活物質100gに対して、導電剤としてのアセチレンブラック7gおよび結着剤としてのポリ4フッ化エチレン7gを加え、混合して正極合剤とする。この正極合剤1gを直径17.5mmの円板に加圧成型して正極1とし、ケース2の中央に配置する。この上に微孔性ポリプロピレンのセパレータ3を置き、非水電解質を注液する。非水電解質には、エチレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶媒に1mol/lの過塩素酸リチウム(LiClO_4)を溶解したものをを用いた。

【0008】表1に示す各種組成の平均粒径50 μm のAl-Si-Fe合金粉末60gに黒鉛粉末30gと結着剤としてスチレンブタジエンゴム粉末10gを混合して負極合剤とし、この合剤0.1gを直径17.5mmの円板に加圧成型して負極4とする。この負極をセパレータ上にのせ、さらにその上に、外周部にポリプロピレンのガスケット5を付けた封口板6を組み合わせて封口し、電池とする。比較例として、同様にAl粉末、Al-Fe合金粉末、Al-Si合金粉末をそれぞれ用いて構成した負極を用いた電池も作製した。

【0009】これらの電池について、電圧範囲4.2~3Vにおいて、2mAの電流で充放電を行った。表1な

らびに図2、図3に、放電容量が初期放電容量の50%
まで低下した時のサイクル数を示す。

*【0010】
*【表1】

充放電サイクル数

Fe量 (wt%)	Si量 (wt%)					
	0	1.0	10	30	50	60
0	56	68	75	85	91	92
0.1	60	140	163	191	209	210
1.0	65	153	173	209	216	210
5.0	70	165	180	232	242	240
8.0	79	164	182	235	245	244
15	72	120	125	130	135	136

【0011】表1、図2、図3に示すように、負極合金中のSi含量が増えるにしたがってサイクル性は向上し、50wt%あたりまでサイクル性は伸びる。50wt%を超えるとほとんどサイクルは向上しない。また、Feに関しても、含量が8wt%あたりまで含量が増えるにしたがってサイクル性は向上する。逆に15wt%まで増えると容量は低下する。さらにSi、Fe両者が同時に添加されていることで、サイクル性は大きく向上している。

【0012】以上の結果から、SiとFeの両方を適切な量含んだAl-Si-Fe合金がサイクル性を著しく向上できることがわかる。Si、Feは、Alに比べて融点が高いことから、合金作製時は、両者の添加量ができるだけ少ない方が溶解温度が低くなりコスト的に有利になる。従って、これらの添加量は、Al-Si-Fe合金総重量に対して、Siが1~50%、Feは0.1~8%が好ましい。なお、上記実施例では、コイン形電池に適用した例を説明したが、本発明はこの構造に限定されるものではなく、円筒型、角型、偏平型などの形状の二次電池においても同様の効果があることは言うまで※

※もない。

【0013】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、負極にリチウムを可逆的に吸蔵・放出できるAl-Si-Fe合金を用いることにより、優れた充放電サイクル特性を有する非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における非水電解質二次電池の縦断面図である。

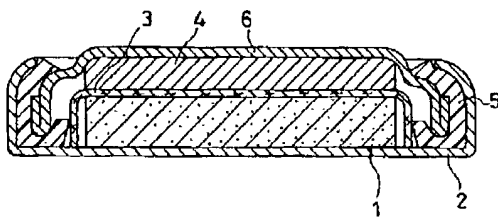
【図2】負極合金のSi含量と二次電池のサイクル特性の関係を示す図である。

【図3】負極合金のFe含量と二次電池のサイクル特性の関係を示す図である。

【符号の説明】

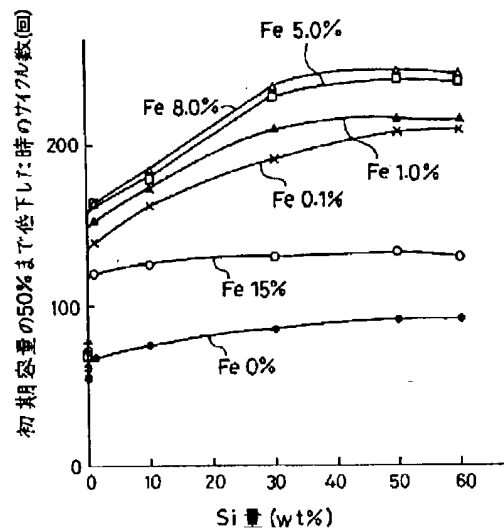
- 1 正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 ガスケット
- 6 封口板

【図1】

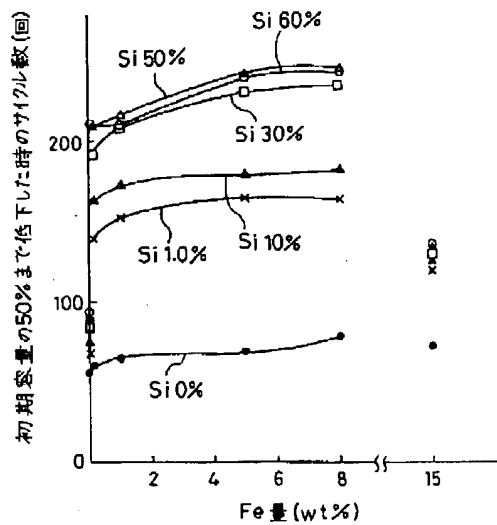


1: 正極
3: セパレータ
4: 負極

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 美藤 靖彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内